

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

DERWENT-ACC-NO: 1992-209046

DERWENT-WEEK: 199226

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Filling fibrous electrode structures - by leading structures into rolling mill and filling with activated paste

INVENTOR: IMHOF, O; KISTRUP, H

PRIORITY-DATA: 1990DE-4040017 (December 14, 1990)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
DE 4040017 A	June 17, 1992	N/A	007	H01M 004/28
DE 4040017 C	November 12, 1992	N/A	007	H01M 004/28
US 5238028 A	August 24, 1993	N/A	010	H01M 004/20

INT-CL (IPC): H01M004/04; H01M004/20 ; H01M004/28 ; H01M004/74

ABSTRACTED-PUB-NO: DE 4040017A

BASIC-ABSTRACT: A process for filling fibrous electrode structures for accumulators, with a flowable activated paste is claimed. The novelty is that the electrode structure is led into a rolling mill at defined gap width, the roller gap is filled simultaneously with the paste. On running through the roller gap the structure is filled with active paste, calibrated to thickness and purified on the main surfaces by an excess of paste.

US equiv

ADVANTAGE - There is a low dispersion of paste in the filling step.

ABSTRACTED-PUB-NO: DE-4040017C-

EQUIVALENT-ABSTRACTS: In a process for filling fibre structure grids for batteries with a flowable active mass paste, the grid is fed to a rolling mill with two horizontal rolls, with material limiters at the sides corresp. to the width of the frame. An active mass paste contg. 28-53 vol.% Ni hydroxide, pref. 39 vol.% Ni hydroxide, with 1 vol.% Co and 0.5 vol.% Cd is rolled into the grid.

ADVANTAGE - Reduced variation in filling, process is single stage process

US 5238028A

In a method of filling fibrous structure electrode plaques for rechargeable batteries with an active cpd. paste while simultaneously sizing the plaque, a V-shaped area formed between parallel rollers (3,4) is filled with active paste (5) and the electrode plaques (1) are inserted side-by-side into it, so that they are filled from both sides and sized as they pass through the paste into the rollers.

ADVANTAGE - Small tolerances are achieved in a single step.
CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0 Dwg.0/0 Dwg.1/3



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Patentschrift
⑩ DE 40 40 017 C 2

⑤1 Int. Cl. 5:
H 01 M 4/28
H 01 M 4/04
H 01 M 4/74

②1 Aktenzeichen: P 40 40 017.4-45
②2 Anmeldetag: 14. 12. 90
④3 Offenlegungstag: 17. 6. 92
④5 Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 12. 11. 92

DE 40 40 017 C 2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦3 Patentinhaber:

Deutsche Automobilgesellschaft mbH, 3300
Braunschweig, DE

⑦2 Erfinder:

Imhof, Otwin, Dipl.-Ing. Dr., 7440 Nürtingen, DE;
Kistrup, Holger, Dipl.-Chem. Dr., 7300 Esslingen, DE

⑤6 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE 39 21 288 C1
DE 38 22 197 C1
DE 38 17 982 C1
DE 38 17 826 C2
DE 38 17 825 C2
DE 38 16 232 C1
DE 36 37 130 C1
DE 36 32 352 C1
DE 36 31 055 C1
DE 33 18 629 C1
DE-PS 10 78 649
DE-AS 14 96 289
DE 38 26 153 A1
DE 25 17 368 A1

JP 55 80 272 A. In.: Patents Abstr. of Japan, Sect. E
24 Vol. 4(1980) Nr. 126;

US
5238028

⑤4 Verfahren zum Füllen von mit Stromableiterfahnen versehenen Faserstrukturelektrodengerüsten für
Akkumulatoren mit einer Aktivmassenpaste bei gleichzeitiger Kalibrierung des Gerüsts

DE 40 40 017 C 2

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Füllen von mit Stromableiterfahnen versehenen Faserstrukturelektrodengerüsten für Akkumulatoren mit einer Aktivmassepaste bei gleichzeitiger Kalibrierung des Gerüstes gemäß dem Oberbegriff des Patentanspruchs 1.

Akkumulatoren zur Aufspeicherung von elektrischer Energie in Form von chemischer Energie, die dann wieder als elektrische Energie entnommen werden kann, sind schon lange bekannt. Auch heute noch weit verbreitet ist der Bleiakkumulator. Bei ihm bestehen die Elektroden oder Platten aus dem aktiven Material, das der eigentliche Energiespeicher ist, und einem Bleiträger (Gitter), der das aktive Material aufnimmt. Seit einiger Zeit gibt es Akkumulatoren mit einem neuen Elektrodentyp, wobei das Gerüst eine Faserstruktur aufweist. Für diesen Elektrodentyp gibt es heute einen großen bekannten Stand der Technik. So wird in der DE-PS 33 18 629 ein metallisiertes Plastfaser-Elektrodengerüst auf Vliesstoffbasis für Batterieelektroden beschrieben. Aus der DE-PS 36 31 055 und der DE-PS 36 37 130 ist die Aktivierung und chemische Metallisierung von Vliesstoff- und Nadelfilzbahnen zu entnehmen. In der DE-PS 38 17 825 und der DE-PS 38 17 826 werden wäßrige Nickelhydroxid- bzw. Kadmiumoxidpasten für die Vibrationsfüllung von Schaum- und Faserstruktur-Elektrodengerüsten angegeben. Der DE-PS 38 22 197 ist ferner ein Verfahren zum kontinuierlichen Füllen und der DE-PS 38 16 232 ein Verfahren zum Vibrationsfüllen von Schaum- oder Faserstrukturelektrodengerüsten zu entnehmen. Die DE-PS 38 22 197 beinhaltet auch das Abreinigen der überschüssigen Paste von dem Elektrodengerüst. Die DE-PS 36 32 352 gibt ein Faserstruktur-Elektrodengerüst mit angeschweißter Stromableiterfahne an, während die DE-PS 38 17 982 die Reinigung der Stromableiterfahne von der Paste nach dem Imprägnierungsvorgang angibt. Schließlich wird in der deutschen Patentanmeldung P 40 18 486.2 ein Verfahren zur Herstellung von Faserstrukturelektroden angegeben, wobei das vor der mechanischen Imprägnierung kalibrierte Gerüst nach dem Füllvorgang durch Zusammenpressen nochmals kalibriert wird.

Die vorhergehende Zusammenstellung, die keinesfalls einen Anspruch auf Vollständigkeit erhebt, zeigt, daß die Faserstrukturelektroden-technologie heute ein intensiv bearbeitetes Gebiet ist. In der Praxis stellt sich trotzdem immer wieder heraus, daß bei der Herstellung von Faserstrukturelektrodengerüsten, insbesondere betrifft das die Verfahrensschritte des Kalibrierens, des Füllens und des Abreinigens von dem Pastenüberschuß, Schwierigkeiten und Unzulänglichkeiten auftreten.

Die Herstellung der Faserstrukturelektroden erfolgt im allgemeinen derart, daß die Faserstrukturbahn nach der Aktivierung, Metallisierung und galvanischen Verstärkung zugeschnitten und mit einer Stromableiterfahne versehen sowie vor dem Füllen mit aktiver Masse kalibriert wird. Dies ist nötig, um Elektrodengerüste mit definierter Füllung bei geringer Streuung herstellen zu können. Zum Teil wird das Faserstrukturelektrodengerüst vor dem Füllen sogar heiß kalibriert, um absteigende Fasern oberflächlich zu binden oder es wird abgeflammt, wobei aber nur die nicht vernickelten Kunststoff-Fasern vermindert werden.

Beim Kalibriervorgang muß berücksichtigt werden, daß der größere Teil der eingebrachten Energie eine plastische Formänderungsenergie und der kleinere Teil eine elastische Formänderungsenergie darstellt. Beim

Einbringen der aktiven Masse durch das Vibrationsfüllen werden die Poren zu 96% bis 100% mit aktiver Masse in Form von bekannten Pasten gefüllt. Dies ist ein Verfahrensschritt, der mit viel Lärm verbunden ist (Vibration der Elektroden, der oder des Schwingungsüberträger(s) oder der Pastentöpfe) und wobei viel Schmutz durch spritzende Paste entsteht. Außerdem ist der Verfahrensschritt des Vibrationsfüllens schlecht zu automatisieren. Ein weiterer Nachteil der bisherigen Verfahrungsweise ist, daß die zuerst mit viel Mühe kalibrierten Faserstrukturelektroden während der Imprägnierung vibrationsentspannt werden, dadurch undefinierte Dickenzunahmen erleiden und außerdem nach dem Füllen beim Herausziehen aus der Paste im Durchschnitt soviel Masse an Paste auf ihrer Oberfläche herausgeschleppen, die in etwa der Masse im Inneren der Elektrode entspricht. Dies gilt insbesondere für etwa 2,5 mm dicke Elektroden. Bei dickeren Elektroden wird weniger Masse als der Füllung an aktiver Masse entspricht, herausgeschleppt, wogegen bei dünneren Elektroden sich dies Verhältnis genau ins Gegenteil wandelt, so daß oft das mehrfache an Paste aus dem Imprägniergefäß getragen wird, wie in die Faserstrukturelektroden eingebracht wird. Die auf der Oberfläche haftende Paste muß in einem oder mehreren weiteren sich an das Imprägnieren anschließenden Verfahrensschritten durch Schaber, Bürsten oder Drehen im Zentrifugalfeld beseitigt werden. Hierbei werden oft zusätzlich Enden von nicht vollständig im Verbund verknüpften Nickelsträngen, die durch das vor dem Pastieren stattfindende Kalibrieren in die Oberfläche der Faserstrukturelektrode gepreßt waren, herausgerissen und stehen jetzt zum Teil sogar rechtwinklig von der Elektrodenoberfläche ab. Gehäuft ist dieses Erscheinungsbild an den geschnittenen Rändern der Elektroden zu beobachten. Nach dem Füllen, Reinigen der Oberfläche und Trocknen der Faserstrukturelektrode ist ihre Oberfläche alles andere als plan. Auch wirken sich ein angetrockneter Film oder Schlieren der Paste durch die Oberflächenreinigung als Dickenauflage später beim Einsatz der Faserstrukturelektrode negativ aus.

Bei der Herstellung von Zellen mit prismatischer Form ist bei der Verwendung von solchen Faserstrukturelektroden durch zu große Schwankungen in den einzelnen Fertigungsschritten, u. a. in der Dicke der einzelnen Bauteile, hauptsächlich der positiven und negativen Elektroden, nach der Montage des Plattenstapels und des Einbaus des Plattenstapels mit Separatoren und Rekombinatoren, das Zellgehäuse so dick, daß mehrere solcher Zellen nicht in ein vorhandenes Stahlgefäß (Batterietrog) eingebaut werden können. Die zu großen Fertigungstoleranzen bei der Herstellung der Elektroden beinhalten weitere Nachteile bei dem Bau und Betrieb von Zellen mit so hergestellten Teilen derart, daß die ausgelegte Elektrolytmenge entsprechend dem Volumen des geplanten Gehäuses nicht mit dem Volumen des tatsächlichen, aufgeweiteten Gehäuses harmonisiert, daß die theoretischen und berechneten Porositäten und Hohlraumverteilungen in der realen Zelle nicht existieren, daß Verschiebungen in der Höhe der entladbaren Kapazität und Energie bei verschiedenen Belastungen auftreten, daß geringere Ah- und Wh-Ausbeuten vorliegen, daß sich ein geänderter Zelleninnendruck einstellt (meist mit einer verringerten Lebensdauer der Zelle verbunden), daß durch die undefinierte Elektrodengeometrie kein einheitlicher Elektrodenabstand gewährleistet ist, daß sich eine ungleichmäßige Verteilung der Menge und der Konzentration des Elektrolyten ergibt,

daß die Druckverhältnisse auf die eingebauten Scheider und damit eine gleichmäßige Elektrolytspeicherung (Aufsaugvermögen) gestört ist oder daß ein Ungleichgewicht des Teiles der Lade- und Entladereserve der negativen Elektrode, um den die negative Elektrode größer als die positive Elektrode ist, sich aufbaut. Durch die entstehenden Unebenheiten, unter anderem durch ein beim Vibrationsfüllen auffederndes Gerüst, eine nicht ausreichende Beseitigung aller überschüssigen Paste nach der Pastierung von der Oberfläche der Elektrode und eine nicht stattgefundene Beseitigung solcher entstandener Unebenheiten vor dem Zusammenbau, führt zu einer großen Ausfallsrate der Zellen durch Kurzschlüsse. Eine nach dem Imprägnieren und Trocknen der Faserstrukturelektroden stattfindende nochmalige Kalibrierung beseitigt zwar einige der vorgenannten Unzulänglichkeiten, stellt aber einen weiteren Arbeitsschritt dar, bei dem durch das mögliche Stauben des getrockneten, aktiven Materials weitere Umwelt-Schutzmaßnahmen notwendig sind.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zum Füllen von mit Stromableiterfahnen versehenen Faserstrukturelektrodengerüsten für Akkumulatoren mit einer Aktivmassenpaste unter Einwirkung von Druck- und Reibkräften bei gleichzeitiger Kalibrierung des Faserstrukturelektrodengerüsts zu finden, wobei bei der Herstellung und bei der Verwendung der Faserstrukturelektrodengerüste die vorher angegebenen Nachteile nicht auftreten sollen. Bei einer derartigen Verfahrensweise sollen die hergestellten Faserstrukturelektrodengerüste nur eine geringe Streuung in der Füllung besitzen und die bisher notwendigen einzelnen Arbeitsschritte beim Füllen des Faserstrukturelektrodengerüsts sollen in einem einzigen Verfahrensschritt durchgeführt werden. Es soll also das bisher vor dem Füllen des Gerüsts angewandte Kalibrieren, das Vibrationsfüllen des Gerüsts, die Entfernung des Überschusses der Paste von der Oberfläche des Gerüsts nach dem Füllvorgang und die Einstellung der endgültigen zum Einsatz notwendigen Maßhaltigkeit durch ein weiteres Kalibrieren des mit der Aktivmassenpaste gefüllten Gerüsts, in einem Arbeitsvorgang durchgeführt werden.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß mit den kennzeichnenden Merkmalen des Patentanspruches 1 gelöst.

Die Unteransprüche 2 bis 13 stellen bevorzugte Ausführungsformen des Verfahrens dar.

Die Verfahrensdurchführung erfolgt in der Weise, daß ein Faserstrukturelektrodengerüst mit angeschweißter Stromableiterfahne durch zwei sich horizontal gegenüberliegende Walzen, die sich gegenläufig bewegen, vertikal von oben hindurchgeführt wird. Der Walzenspalt ist auf die Dicke der zu fertigenden Faserstrukturelektrode mit der angeschweißten Stromableiterfahne eingestellt. Bei der Spaltbreiteneinstellung ist berücksichtigt, daß die kalibrierte Faserstrukturelektrode sich um den entsprechenden eingebrachten Betrag der elastischen Formänderungsenergie nach dem Kalibriervorgang wieder aufweitet. Der Betrag der Aufweitung ist u. a. von der Nickelbelegung des Gerüsts, dem Verhältnis der Dicken der kalibrierten Elektrode zur Ausgangselektrode, dem Elastizitätsmodul des Gerüsts, der Verknüpfungszahl der vernickelten Fasern im Gerüst, vom Walzendurchmesser des Walzwerkes und von der Durchlaufgeschwindigkeit abhängig. Die Arbeitsbreite des Walzwerkes wird durch den rechten und linken Materialabstreifer an den beiden Walzenenden auf eine Arbeitsbreite eingestellt, die der Breite plus der

oberen Toleranz der zu fertigenden Elektrode entspricht.

Auf die horizontal gelagerten, nebeneinander angeordneten Walzen wird in deren Mitte über die Spaltbreite verteilt eine wäßrige Nickelhydroxid-Paste mit einem hohen Gehalt an Nickelhydroxid von 28 Vol-% bis 53 Vol-%, bevorzugt wird ein solcher von ungefähr 39 Vol-%, zuzüglich 1 Vol-% Co und 0,5 Vol-% Cd, aufgegeben. Die aufzugebende Paste besitzt eine Fließgrenze zwischen 20 Pa und 140 Pa und eine plastische Viskosität von 0,05 Pas bis 1,3 Pas, wobei der bevorzugte Bereich um 0,2 Pas liegt. Die Paste ist soweit heruntergemahlen, daß das Kornkollektiv (Haufwerk) an Feststoffpartikeln in der Paste, bestehend aus einer Vielzahl an Einzelkörpern unterschiedlicher Größe und Gestalt einen Siebdurchgangswert (D) von 63,32, in Gewichtsprozent ausgedrückt, besitzt (Körnungsnetz nach E. Puffe, 1950, und DIN-Norm 66 145, 4.1976). Das Kornkollektiv besitzt bei einem Siebdurchgangswert (D) = 63,21 Korngrößen von 4 bis 10 µm, bevorzugt 7 µm und einen Siebdurchgangswert (Durchgang nach DIN-Norm 66 145) von 25% bei etwa 0,2 µm.

An Stelle der vorher beschriebenen Paste kann auch eine andere Paste aufgegeben werden, zum Beispiel eine wäßrige CdO-Paste mit einem CdO-Gehalt von 15 Vol-% bis 35 Vol-%, bevorzugt werden 21 Vol-%, mit einem Gehalt von ungefähr 7 Vol-% Cd und von 1 Vol-% Ni(OH)₂, einer plastischen Viskosität von 0,05 Pas bis 3 Pas, einer Fließgrenze zwischen 5 Pa und 250 Pa, die mehrere Dispergatoren enthält. Bevorzugt wird eine leichte Thixotropie bei einer Fließgrenze von 20 Pa und einer plastischen Viskosität von 0,25 Pas der Paste, bei der die Paste während des noch später beschriebenen Füllvorganges "flüssig" ist, aber nicht mehr nach dem Füllvorgang aus den Zwickeln und den Poren der gefüllten Faserstrukturelektrode mit der Stromableiterfahne herausfließt und bei der senkrechten Handhabung der Elektroden während des Trockenvorganges es zu Verdickungen besonders am unteren Rand der Elektroden (erstarrte Ablauftropfen) kommen kann.

Bei dem Füllvorgang legt sich ein Pastenfilm, der maximal die Dicke des eingestellten Spaltes besitzt, am Umfang um die Walzen des Walzwerkes an. Der größte Teil der gleichmäßig über die Walzenbreite aufgegebenen Paste, die durch die beiden Materialbegrenzer auf die Arbeitsbreite, d. h. die Breite der zu fertigenden Elektroden eingestellt ist, türmt sich in der Mitte der beiden Walzen auf und wird dabei gleichzeitig durchgemischt und homogenisiert. Daraufhin wird ein Faserstrukturelektrodengerüst durch die überschüssig aufgebaute Paste hindurchgesteckt, bis es von den Walzen ergriffen wird und durch den Spalt hindurchgezogen und gepreßt wird, wobei ab jetzt aus einem Vorratsbehälter gleichzeitig zu dem Füll- und Kalibriervorgang der Faserstrukturelektrode in etwa so viel Paste von beiden Seiten der Elektrode zudosiert wird, wie in etwa durch den Füllvorgang der Faserstrukturelektrode abgeführt wird.

Der Durchmesser der Walzen und deren Umfangsgeschwindigkeit ist bestimmend für die Durchlaufgeschwindigkeit der Faserstrukturelektroden durch den Walzenspalt. Diese Durchlaufgeschwindigkeit beträgt normalerweise 0,25 m/min bis 10 m/min, bevorzugt ist eine Durchlaufgeschwindigkeit von etwa 2,5 m/min. Ist eine Faserstrukturelektrode ganz durch den Spalt durchgelaufen, wird sofort die nächste von oben nachgeführt, wobei dieser Vorgang voll automatisch durchgeführt werden kann und somit von einem Handlingsau-

tomaten übernommen werden kann. Die durch den Spalt durchgelaufene Faserstrukturelektrode wird unter den Walzen dem Walzwerk entnommen; auch dieser Vorgang ist voll automatisierbar.

Bei den so gefüllten und gleichzeitig kalibrierten Faserstrukturelektroden sind die Oberflächen gänzlich frei von überschüssiger Paste. Lediglich die untere und die obere Stirnseite der Elektrodenbreite, wenn die Elektrode der Länge nach den Spalt durchlaufen hat, und die Stromableiterfahne sind noch zu reinigen. Anschließend werden die Faserstrukturelektroden in einen ebenfalls automatisch betreibbaren Trockenvorgang, z. B. mit Infrarotstrahlen, innerhalb kürzester Zeit getrocknet.

Die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens bestehen insbesondere darin, daß man mit einem einzigen Durchlauf des Faserstrukturelektrodengerüsts durch den mit Paste gefüllten Walzenspalt, Elektroden erhält, deren gesamtes Faserstrukturelektrodengerüst gleichmäßig mit aktiver Masse gefüllt ist. Die Oberflächen der Elektroden sind dabei plan, frei von Pastenschlieren oder angetrockneten Pastenfilmen. Die Elektroden weisen keine verdickten Ränder auf und aus der Oberfläche der Elektroden ragen nicht mehr als unvermeidlich Nickelhohlfaserstränge mit der Kunststoffseele heraus.

Die Verfahrensdurchführung selbst zeichnet sich dadurch aus, daß sie anstelle von vier oder fünf nacheinander durchzuführenden Arbeitsvorgängen nur mehr einen Verfahrensschritt beinhaltet. Bisher wurde das ungefüllte Faserstrukturelektrodengerüst zuerst kalibriert, darauf vibrationsgefüllt, der Überschuß an Paste von der Oberfläche des gefüllten Gerüsts abgeschabt oder abgeschleudert und schließlich die endgültige Maßhaltigkeit des Gerüsts durch einen weiteren Kalibriervorgang hergestellt. In der Praxis bedeutet dies, daß bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens viel weniger Platz benötigt wird, da einfach weniger Maschinen und Apparaturen benötigt werden. Dadurch ergibt sich auch eine Einsparung an Energie. Vor allem entfallen auch die sehr stark störenden Lärmquellen nach den herkömmlichen Verfahrensweisen (Schwingplatten oder der vibrierende Behälter beim Vibrationsfüllen). Da weniger Apparaturen zu warten und zu reinigen sind, sind auch weniger Gefahrenquellen für eine Umweltbelastung vorhanden.

Als weitere Vorteile sind anzugeben, daß mit dem erfindungsgemäßen Verfahren eine größere Stückzahl an gefüllten und kalibrierten Faserstrukturelektrodengerüsten in einer Zeiteinheit hergestellt werden können (6000 Elektroden in der Stunde), daß der Ausschuß an nicht einsetzbaren Elektroden wesentlich verringert ist und nicht zuletzt, daß mit einem Walzwerk Elektroden der unterschiedlichsten Typen, Abmessungen usw. hergestellt werden können.

Insbesondere ist auch noch anzugeben, daß es möglich ist, mit dem erfindungsgemäßen Verfahren Faserstrukturelektrodengerüste herzustellen, die bezüglich ihrer Dickenkonstanz und Oberflächenbeschaffenheit eine so hochwertige Qualität besitzen, daß mit den daraus resultierenden Elektroden Zellen mit einer sehr langen Betriebsdauer hergestellt werden können. Vor allem sind mit diesen Faserstrukturelektroden sehr maßgenaue Zellen herzustellen.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand von Beispielen noch näher erläutert:

Beispiel 1

In eine Kugelmühle von 15 l Inhalt wurden eingefüllt:

6 kg $\text{Ni}(\text{OH})_2$ mit einem Korngrößenkennwert von 11 μm ($D=63,21\%$) und einem Gleichmäßigkeitskoeffizienten von 1,6, entsprechend 39 Vol-% oder 68,4 Massen-% an $\text{Ni}(\text{OH})_2$, dazu 185,5 g Kobaltpulver, entsprechend 0,5 Vol-% oder 2,1 Massen-%, dazu 153,6 g Kadmium-Pulver, entsprechend 0,5 Vol-% oder 1,7 Massen-%, und 2440 g einer 0,2molaren Dispergierlösung von $\text{CoK}_{1,5}\text{H}_{0,5}$ -Hydroxiethandiphosphonsäure. Dieser Ansatz wurde 20 Stunden zusammen mit Cylpepsen in der Kugelmühle gemahlen. Die entnommene Paste besaß eine Fließgrenze von 45 Pa und eine plastische Viskosität von 0,4 Pas; der mit dem Grindometer ermittelte oberer Korngrößenbereich lag bei 18 μm . Die Imprägnier- und Kalibriervorrichtung bestand aus zwei horizontal gelagerten Walzen (Durchmesser 80 mm, Arbeitsbreite 220 mm, Drehzahl 10 Umdrehungen/Min.) mit einer eingestellten Spaltbreite von 0,5 mm, um bei dem zugeführten Faserstrukturelektrodengerüst mit angeschweißter Stromableiterfahne eine Dicke von 0,75 mm zu erzielen. Bei dem zu füllenden und gleichzeitig zu kalibrierenden Faserstrukturelektrodengerüst handelt es sich um ein ungef. 1 mm dickes Faserstrukturelektrodengerüst, aus einem beidseitig vernadelten Polypropylen-Nadelfilz (Flächengewicht 80 g/cm², Nenndicke 0,95 mm, Stärke der einzelnen Fasern 15 μm und Stapellänge 40 mm), der vorher aktiviert, chemisch metallisiert und galvanisch vernickelt worden war (100 mg Ni/cm² Nadelfilzfläche). Nach einem Zuschnitt des Elektrodengerüsts auf eine Breite von 110 mm und eine Höhe von 116 mm (aktive Fläche) war ein Ansatz für die Stromableiterfahne von zusätzlich 5 mm Höhe auf einer Breite von 53 mm angebracht worden, der auf 0,45 mm geprägt worden war. An diesen Ansatz war eine 20 mm lange und 0,2 mm dicke Stromableiterfahne aus Nickelblech angeschweißt worden.

Bei dem Füll- und Kalibriervorgang wurde eine Durchlaufgeschwindigkeit für das Gerüst von 2,5 m/min eingestellt. Eine erste Partie der vorher beschriebenen Paste wurde auf die zwei horizontal gelagerten Walzen über die Arbeitsbreite gleichmäßig verteilt aufgegeben. Bei der Zuführung der Faserstrukturelektroden in den Spalt der Walzen durchstechen diese den sich mischenden Pastenüberschuß, der in Richtung der Spaltbreite durch zwei Materialbegrenzer fixiert wird. Der Pastenüberschuß wird dabei in den rechten und linken Zwickel zwischen dem Gerüst und der Walze über die Arbeitsbreite hinweg geteilt. Nach dem Verlassen des Walzenspaltes mußte nur die obere und untere Stirnseite des Elektrodengerüsts sowie der Fahnenansatz mit der Stromableiterfahne von der Paste gereinigt werden. Das Elektrodengerüst besaß im Mittel eine Füllung von 15,2 g an feuchter Aktivmassenpaste und nach dem Trocknen bei 110°C eine solche von 11,4 g an trockener Aktivmassenpaste. Der Feststoffmassenanteil der Paste in den Gerüsten betrug im Mittelwert 75%. Die Elektrodengerüste hatten durch den Kalibriervorgang eine Dicke von 0,75 mm erhalten. Bei der Verfahrensdurchführung wurde darauf geachtet, daß mindestens so viel Paste von oben dem Walzenspalt zugeführt wird, wie mit dem durchlaufenden, gefüllten Elektrodengerüst ausgetragen wird. Bei der beschriebenen Verfahrensdurchführung ergab sich ein Durchsatz der vorher beschriebenen Elektroden von 20 Doppel Elektroden/Minute oder 2400 Faserstrukturelektroden/Stunde.

Beispiel 2

In einer Kugelmühle von 10 l Inhalt wurden einge-

füllt: 5 kg CdO (20,8 Vol.-% oder 55,9 Massen-%), 1675 g Cd (6,6 Vol.-% oder 18,7 Massen-%), 120 g Ni(OH)₂ (1,1 Vol.-% oder 1,3 Massen-%) und 2150 g einer 0,1 molaren Dispergierlösung von Ni₁₂K_{1,6}-Hydroxiethandiphosphonsäure. Dazu wurden pro 1 l an Dispergierlösung 18 g eines Gemischs bestehend aus 70 Gew.-% Vinylpyrrolidon und 30 Gew.-% Vinylacetat hinzugefügt. Dieser Ansatz wurde mit 3 kg Mahlkugeln etwa 6 Stunden gerollt. Die erhaltene fließfähige CdO-Paste besaß eine Fließgrenze von 34,6 Pa, bei einer plastischen Viskosität von 0,4 Pas. Ein Anteil dieser Paste wurde auf zwei horizontal gelagerten Walzen (Durchmesser 150 mm, Arbeitsbreite 350 mm, Drehzahl 6 U/min) gleichmäßig verteilt aufgegeben. Die eingestellte Spaltweite betrug 0,35 mm für eine gewünschte Elektrodengerüstdicke von 0,5 mm. Bei den Faserstrukturelektrodengerüsten handelte es sich um beidseitig vernadelte Polypropylen-Nadelfilzbahnen mit einem Flächengewicht von 80 g/m², bei einer Nenndicke von 0,95 mm, einer Stärke der einzelnen Faser von etwa 15 µm und einer Stapellänge von 40 mm. Diese Faserstruktur war vorher aktiviert, chemisch metallisiert und in einem Wattschen Vernickelungsbad galvanisch vernickelt worden. Die erhaltene Auflage betrug 50 mg Ni/cm² der Nadelfilzfläche. Nach dem Zuschnitt auf eine aktive Fläche von 116 mm Höhe und 110 mm Breite mit einem Fahnenansatz von zusätzlichen 5 mm Höhe, auf einer Breite von 53 mm, der auf mindestens 0,3 mm geprägt worden war, wurde an diesen Fahnenansatz eine 20 mm hohe und 0,2 mm dicke Stromableiterfahne aus Nickelblech angepunktet. Mehrere unkalibrierte Faserstrukturelektrodengerüste, mit einer ungefähren Dicke von 1 mm, und mit angeschweißter Stromableiterfahne wurden dann mittels einer Transporteinrichtung hintereinander und nebeneinander dem Walzenspalt zugeführt. Beim Einlaufen in den mit einem Überschub an Paste gefüllten Walzenspalt drangen die Stromableiterfahnen zuerst in die Paste ein, wurden von den sich drehenden Walzen gepackt und mit dem Elektrodengerüst durch den Walzenspalt gezogen. Dabei existierte innen in dem linken und rechten Zwickel zwischen dem Elektrodengerüst und der jeweiligen Walze hinweg ein Überschub an Paste. Dabei wurde sorgfältig darauf geachtet, daß mindestens die Menge an Paste von oben nachgeliefert wurde, wie sie mit den durchlaufenden, gefüllten Elektrodengerüsten ausgetragen wurde. Die Durchlaufgeschwindigkeit der Elektrodengerüste betrug etwa 2,8 m/min. Darauf wurden die Stromableiterfahnen mit dem Fahnenansatz und die oberen und unteren Stirnseiten des Elektrodengerüsts von der Paste gereinigt. Das einzelne Elektrodengerüst hatte eine Füllung an feuchter Aktivmassenpaste von 14,4 g und nach dem Trocknen eine Füllung von 11,6 g an trockener Aktivmassenpaste. Der Feststoffmassenanteil an Paste in den Gerüsten ergibt sich zu 79,8%. Bei der beschriebenen Verfahrensdurchführung ergab sich ein Durchsatz — bei gleichzeitig 3 Elektrodengerüsten von jeweils 330 mm Breite über die Spaltbreite verteilt — von 60 Elektrodengerüsten/Minute oder 3600 Elektrodengerüsten/Stunde. Die Paste wurde bei der Verfahrensdurchführung kontinuierlich aus einem über dem Walzwerk angeordneten Vorratsbehälter dem Walzenspalt zugeführt.

Beispiel 3

Mit einer Pastenzusammensetzung gemäß Beispiel 1 wurde eine Nadelfilzbahn mit einem Flächengewicht von 20 mg/cm² und einer Nickel-Belegung von 150 mg

Ni/cm² gefüllt.

Das galvanisch verstärkte Gerüst besaß eine Dicke von 2,9 mm. Das Format der Elektroden war so ausgebildet, daß es links vom Gerüst 130 mm hoch war auf einer Breite von 20 mm, wobei die Höhe nach rechts zum rechten Rand auf eine gesamte Höhe der Elektrode von 124,4 mm absank. Die Elektrodengerüste waren mit einer 14 mm breiten und 21,5 mm langen Stromableiterfahne aus 0,2 mm dicken Nickelblech verschweißt. Die Elektrodengerüste wurden wie in den Beispielen 1 und 2 angegeben mittels einer Transporteinrichtung dem Walzenwerk zugeführt, dessen 2 Walzen einen Durchmesser von 300 mm besaßen, bei einer Arbeitsbreite von 650 mm und einer Walzendrehzahl von 8 min⁻¹. Gleichzeitig wurden maximal bis zu 8 — teilweise noch nicht getrennte — Gerüste nebeneinander in den Walzenspalt eingeführt, der eine Spaltbreite von 2,4 mm aufwies. Die weitere Behandlung der Elektrodengerüste erfolgte wie in den vorhergehenden Beispielen beschrieben. Die Dicke der mit der Paste gefüllten Elektrodengerüste betrug 2,4 mm, bei einer Füllmenge von 31,2 g an feuchter und 23,5 g an trockener Aktivmassenpaste. Bei einer angenommenen Porosität von 85% bei dem Gerüst betrug der theoretisch berechnete Füllfaktor 0,96. Bei einer Durchlaufgeschwindigkeit der Gerüste durch den Walzenspalt von ungef. 2 m/min ergab sich ein Durchsatz von 100 mit der Paste gefüllten Elektroden pro Minute oder 6000 gefüllten Elektroden pro Stunde.

Beispiel 4

Wie im Beispiel 3 angegeben wurde ein Faserstrukturelektrodengerüst aus Nadelfilz mit einem Flächengewicht von 37,3 mg/cm² und einer Nickelbelegung von 150 mg/cm² Nadelfilzfläche behandelt. Die Dicke des Gerüsts vor dem Imprägnierkalibrieren betrug 4,8 mm bei einer Porosität von 88%. Nach einer ersten Imprägnierkalibrierung wies das Elektrodengerüst eine Füllung von 89% an feuchter Aktivmassenpaste auf. Dies war ein Hinweis darauf, daß bei dieser Imprägnierkalibrierung kein genügend großer Pastenüberschub vorgelegen hatte. Das ungenügend gefüllte Elektrodengerüst wurde erneut bei einem ausreichenden Pastenüberschub durch den Walzenspalt geführt und besaß danach eine Füllung von 97%. Nach einem dritten Durchgang besaß das Gerüst eine Füllung von 53,3 g an feuchter Aktivmassenpaste und von 41,9 g an trockener Aktivmassenpaste; 97% der Poren der kalibrierten Faserstrukturelektrode waren mit der Aktivmassenpaste gefüllt.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Füllen von mit Stromableiterfahnen versehenen Faserstrukturelektrodengerüsten für Akkumulatoren mit einer fließfähigen Aktivmassenpaste unter Einwirkung von Druckkräften, dadurch gekennzeichnet,

— daß das Faserstrukturelektrodengerüst einem Walzwerk mit voreingestellter, definierter Spaltweite zugeführt wird, dessen dem Walzenspalt zulaufseitig vorgelagerter Zwickel über die Spaltweite gleichmäßig mit der Aktivmassenpaste gefüllt ist,

— daß das Faserstrukturelektrodengerüst beim Durchlauf durch den Walzenspalt von beiden Seiten her mit der Aktivmassenpaste

gefüllt wird und dabei

- gleichzeitig auf Dicke kalibriert und auf den Hauptflächen von einem Pastenüberschuß gereinigt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Faserstrukturelektroden- 5 gerüst mittels einer Transporteinrichtung dem Walzwerk zugeführt wird, das aus mindestens zwei horizontal nebeneinander gelagerten, einen vertikal ausgerichteten Walzenspalt bildenden Walzen besteht, 10 die sich gegenläufig drehen.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Walzenspalt fest und enger 15 eingestellt wird, als die Dickenausdehnung ist, die das gefüllte und kalibrierte Faserstrukturelektroden- gerüst besitzt.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Walzenspalt im Bereich 20 der axialen Walzenenden mit Materialbegrenzern versehen wird, deren in Axialrichtung gemessener Abstand der Breite oder – bei Durchlauf mehrerer Faserstrukturelektroden- gerüste unmittelbar 25 nebeneinander – einem entsprechenden Vielfachen der Breite der Faserstrukturelektroden- gerüste entspricht.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet,

- daß in dem Walzwerk Walzen mit einem Durchmesser von 50 bis 500 mm angeordnet 30 werden und
- die Durchlaufgeschwindigkeit des Faserstrukturelektroden- gerüsts von 0,5 m/min bis 10 m/min eingestellt wird.

6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Faserstrukturelektroden- 35 gerüst eine Vliesstoff- oder Nadelfilzbahn eingesetzt wird,

- mit einer Bahndicke von 0,25 bis 5,0 mm,
- mit einer Porosität der unbearbeiteten 40 Bahn von 50 bis 97%,
- mit einem Flächengewicht der unbearbeiteten Bahn von 50 bis 800 g/m²,
- wobei die Kunststoffasern der Bahn einen Durchmesser von 0,5 bis 7,3 dtex besitzen,
- bei einer Länge der Kunststoffasern von 15 45 bis 80 mm,
- wobei die Kunststoffasern aktiviert, chemisch metallisiert und galvanisch mit einer Metallschicht verstärkt worden sind, und
- das Faserstrukturelektroden- gerüst eine 50 Nickelbeschichtung von 30 mg Nickel/cm² bis 280 mg Nickel/cm² aufweist.

7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß an das ungefüllte Faserstruk- 55 turelektroden- gerüst vor dem Pastieren eine Strom- ableiterfahne angebracht wird, die in ihrer Dicke mindestens um 10% geringer ist als die Dicke des Faserstrukturelektroden- gerüsts.

8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß in das Faserstrukturelektro- 60 den- gerüst eine Aktivmassenpaste eingewalzt wird, die

- einen Gehalt von 28 bis 53 Volumen-% an Nickelhydroxid besitzt, und
- einen Fließgrenzbereich von 20 bis 140 Pa 65 und
- eine plastische Viskosität von 0,05 bis 1,3 Pas aufweist, und

– wobei das Kornkollektiv an den Feststoff- partikeln in der Paste Korngrößen von 4 bis 10 µm (bei einem Siebdurchgangswert 70 (D) = 63,21%) hat,

- bei einem Grindometerwert von 8 bis 25 µm und
- einen Siebdurchgangswert von 25% bei 75 ungef. 0,2 µm.

9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß in das Faserstrukturelektro- 80 den- gerüst eine Aktivmassenpaste eingewalzt wird, die

- einen Gehalt an 15 bis 35 Volumen-% an Kadmiumoxid und
- zusätzlich einen Gehalt von 7 Volumen-% 85 an Kadmium und 1 Volumen-% an Nickelhydroxid besitzt, und
- einen Fließgrenzbereich von 5 bis 250 Pa und
- eine plastische Viskosität von 0,05 bis 3 Pas 90 aufweist.

10. Verfahren nach den Ansprüchen 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Aktivmassenpaste 95 zusätzlich noch ein oder mehrere Dispergatoren hinzugefügt werden.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß gleichzeitig mehrere 100 Faserstrukturelektroden- gerüste von einer Transporteinrichtung dem Walzenpaar zugeführt werden und daß, nachdem die Faserstrukturelektroden- gerüste von den Walzen erfaßt worden sind, diese von der Transporteinrichtung gelöst werden 105 und beim Durchlauf durch die Walzen gleichzeitig mit der Aktivmassenpaste gefüllt und kalibriert werden.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß mit zunehmender 110 Dicke des Faserstrukturelektroden- gerüsts der Walzendurchmesser größer und die Umdrehungs- zahl der Walzen kleiner gewählt wird.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß das in dem Faser- 115 strukturelektroden- gerüst aufgenommene Pasten- volumen über die Spaltweite gleichmäßig und in bevorzugter Weise auf beiden Seiten des Faser- strukturelektroden- gerüsts von außen zugeführt 120 wird.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die gefüllten und kal- 125 brierten Faserstrukturelektroden- gerüste, nachdem diese den Walzenspalt vollständig durchlaufen haben, mit einer Transporteinrichtung entnommen werden und die oberen und unteren Stirnseiten und die angeschweißten Stromableiterfahnen von über- 130 schüssiger Paste gereinigt werden.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß beim Einwalzen der 135 Aktivmassenpaste in das Faserstrukturelektroden- gerüst über die Breite des Walzenspaltes hinweg ein gleichmäßiger Pastenüberschuß eingehalten wird.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die mit Paste gefüll- 140 ten und gereinigten Faserstrukturelektroden- gerüste vor der Herausnahme aus der Transportein- richtung getrocknet werden.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16 145 dadurch gekennzeichnet, daß gleichzeitig im Ver-

bund gefüllte und kalibrierte Faserstrukturelektro-
dengerüste nach dem Trocknungsvorgang verein-
zelt werden.

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17,
dadurch gekennzeichnet, daß die Aktivmassenpa- 5
ste dem Walzenspalt kontinuierlich über eine Dick-
stoffpumpe aus einem Vorratsbehälter zudosiert
wird.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

— Leerseite —